

ESTUDIOS STUDIES

LOS COMPUESTOS VOLÁTILES BIOACTIVOS EN *Phaseolus vulgaris*

Vilanova M; Santalla M; De Ron A. M.

Misión Biológica de Galicia
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Pontevedra. España

Resumen

Los compuestos volátiles (terpenos, C₁₃-norisoprenoides, compuestos en C₆, ésteres, aldehídos, cetonas, fenoles volátiles, etc.) son compuestos orgánicos del metabolismo secundario de las plantas a los que recientemente se le atribuyen propiedades que suponen un beneficio para la salud. Todos ellos proporcionan un aroma característico y por este motivo tienen también un valor comercial. En este capítulo desarrollamos, de manera resumida, las propiedades funcionales de alguno de estos compuestos considerados biológicamente activos ya que contribuyen a prevenir o retrasar enfermedades.

Abstract

The volatile compounds (terpenes, C₁₃-norisoprenoids, C₆-compounds, esters, aldehydes, ketones, volatile phenols, etc.) are organic compounds organic produced by the secondary metabolism of the plants, which recently are attributed properties that suppose a profit for the health. They provide a characteristic aroma and for this reason they have also a commercial value. In this paper we described the functional properties of these compounds considered biologically active since they contribute to warn or delay diseases.

En los últimos años, una nueva era en el área de los alimentos y la nutrición se está haciendo presente con cada vez mayor intensidad: el área de la interacción alimentos-medicina cada vez más reconocida como la de los "alimentos funcionales". Esta nueva área acepta el papel de los componentes alimenticios no sólo como nutrientes esenciales para el mantenimiento de la vida y de la salud, sino también como compuestos no nutricionales pero biológicamente activos (CBA), que contribuyen a prevenir o retardar las enfermedades crónicas de la edad madura (Best, 1997; Hollingworth, 1997).

El concepto de los "alimentos funcionales" fue desarrollado en Japón durante la década de los 80 como una necesidad para reducir el alto costo de los seguros de salud, que aumentaban por la necesidad de proveer de cobertura médica a una población de mayor

edad, gracias a los avances en medicina y a una buena nutrición (Anónimo, 1991). El término se refería a alimentos procesados que, además de ser nutritivos, contienen ingredientes que ayudan a ciertas funciones específicas del organismo. En la actualidad, Japón es el único país que ha formulado un proceso regulador específico para la aprobación de alimentos funcionales. Dichos alimentos son conocidos como "para uso específico de salud" ("foods for specified health use" o FOSHU) y son elegibles para llevar un sello de aprobación del Ministerio de Salud y Bienestar (Arai, 1996). Más de 100 productos tienen licencia FOSHU en Japón (Hasler, 1998). Las dietas ricas en tales alimentos vegetales proporcionan un aporte de sustancias fitoquímicas, como son una amplia gama de flavonoides, carotenoides y terpenoides, que han sido asociadas con la protección y/o el tratamiento de enfermedades crónicas tales como las enfermedades cardíacas, el cáncer, la diabetes y la hipertensión, así como otros problemas médicos (Steinmetz y Potter, 1991; Caragay, 1992; Craig, 1996).

Los principales compuestos bioactivos se dividen químicamente en varios grupos entre los que se encuentran los alcaloides, fenoles, resinas, esteroides, taninos y compuestos volátiles (Ferreira et al., 2008).

Los compuestos volátiles, compuestos que aportan aroma a las plantas (flores, hojas y frutos), han sido muy estudiados en variedades de vid (*Vitis vinifera* L.) con el fin de conocer los aromas varietales que caracterizan a los vinos desde el punto de vista de la química del aroma. Estos compuestos pertenecen a varias familias de compuestos entre los que se encuentran los terpenos, C_{13} -norisoprenoides, compuestos en C_6 , ésteres, aldehídos, cetonas, fenoles volátiles, etc. (Escudero et al., 2004; Falqué et al., 2005; Masa y Vilanova, 2009; Vilanova et al., 2010).

Recientemente se ha comprobado que algunos de estos compuestos volátiles poseen actividad medicinal, en las que se incluye las propiedades antioxidantes (Kramer, 1985; Farag et al., 1989). De hecho las hojas, las flores y los frutos de algunas plantas contienen numerosos compuestos químicos que han sido utilizados en medicina tradicional y en aromaterapia (Vickers, 1996). Por este motivo se han iniciado estudios dirigidos hacia las propiedades funcionales de estos compuestos (<biblio>).

Los compuestos volátiles, son compuestos orgánicos que están directamente involucrados en los procesos metabólicos primarios de crecimiento y desarrollo de las plantas, y que son reconocidos por el olor que producen, teniendo algunos además, importancia comercial y estética. Estos productos o metabolitos secundarios, al igual que los polifenoles, están también implicados en la defensa de las plantas, y, asimismo, poseen propiedades beneficiosas para la salud, como es el caso de los terpenos e norisoprenoides, gracias a su actividad antioxidante y anticancerígena.

En general, los compuestos volátiles de origen vegetal son producidos principalmente por tres rutas biosintéticas: la vía de los ácidos grasos/lipoxigenasa (proporciona productos de degradación de ácidos grasos como el ácido oleico, linoleico y linolénico), la ruta del ácido shikímico (alcoholes aromáticos y compuestos fenólicos volátiles) y la ruta que da origen a los terpenos y norisoprenos por vía del mevalonato (Figura 1).

Los terpenos son los compuestos más relevantes y quizás son también los compuestos que presentan mayor variación a nivel estructural. Ampliamente distribuidos en el reino vegetal, en alimentos verdes, productos de soja y granos, constituyen una de las más amplias clases de alimentos funcionales o fitonutrientes.

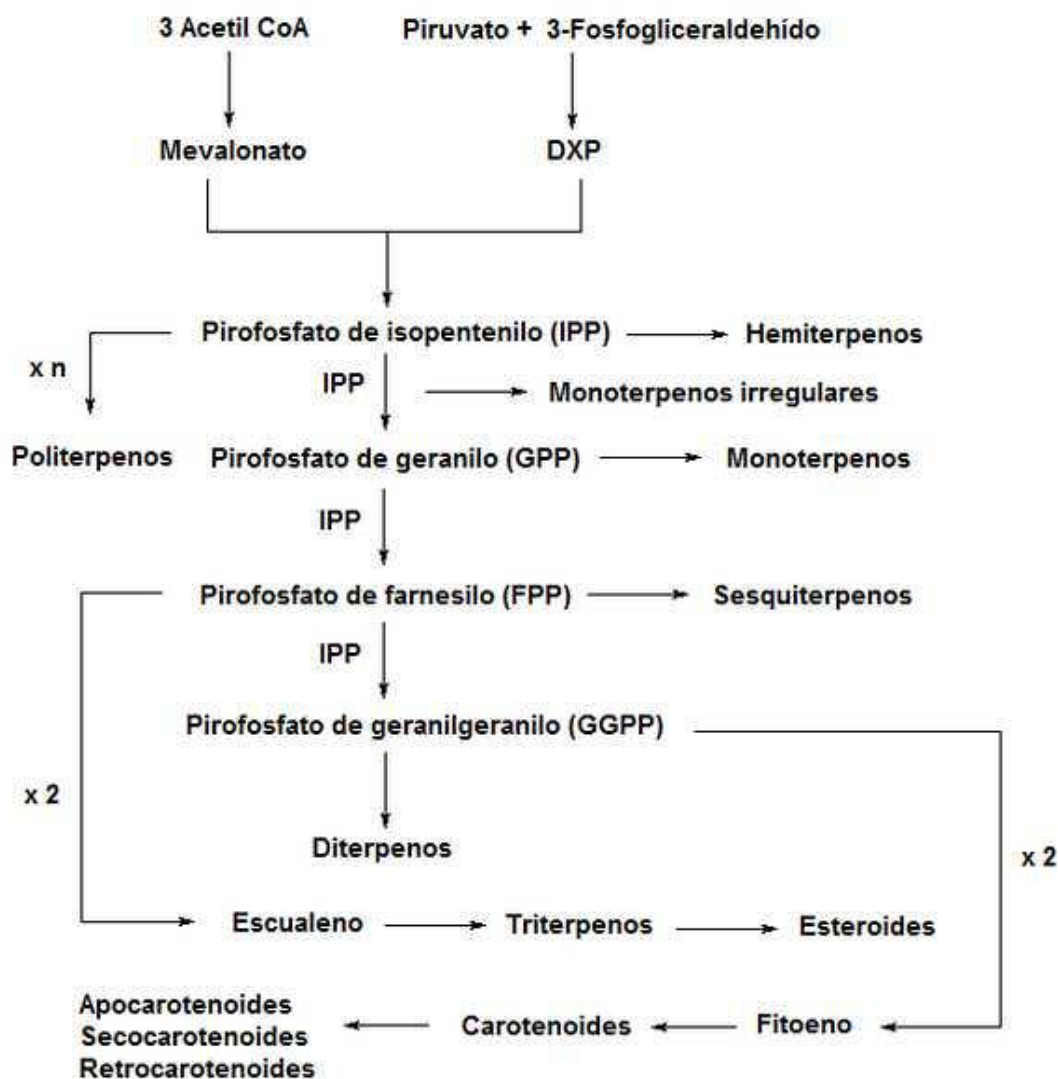


Figura 1. Biosíntesis de terpenos

Estos compuestos están formados por unidades de C_5 sintetizados por la vía del acetato/mevalonato y dentro de ellos, los monoterpenos (C_{10}), son los más conocidos.

Los terpenos funcionan como antioxidantes, protegiendo a los lípidos, a la sangre y a otros fluidos corporales contra el ataque de radicales libres, algunas especies de oxígeno reactivo, grupos hidroxilos, peróxidos y radicales superóxidos. En estudios experimentales, los terpenos previenen la aparición del cáncer en varios órganos como los pulmones, las glándulas mamarias, el colon, el estómago, la próstata, el páncreas, el

hígado y la piel (Kawamori et al., 1996; Reddy et al., 1997; So et al., 1996; American Institute for Cancer Research, 1996). Los terpenos más intensamente estudiados son los carotenoides y los limonoides.

Los limonoides, d-limoneno, pineno y eucaliptol (Figura 2), parecen estar específicamente destinados a la protección del tejido pulmonar. Además, los limonoides parecen actuar como agentes preventivos específicos (Nair et al., 1984) ya que poseen la capacidad de inhibir la formación de tumores estimulando la enzima glutatión S-transferasa (GST). La GST es una enzima desintoxicante que cataliza la reacción del glutatión con electrófilos peligrosos para formar compuestos menos tóxicos y más solubles en agua que puedan ser excretados del organismo fácilmente. En algunas pruebas preliminares, pacientes de cáncer reciben limoneno oralmente para probar su efectividad terapéutica (Craig, 1996).

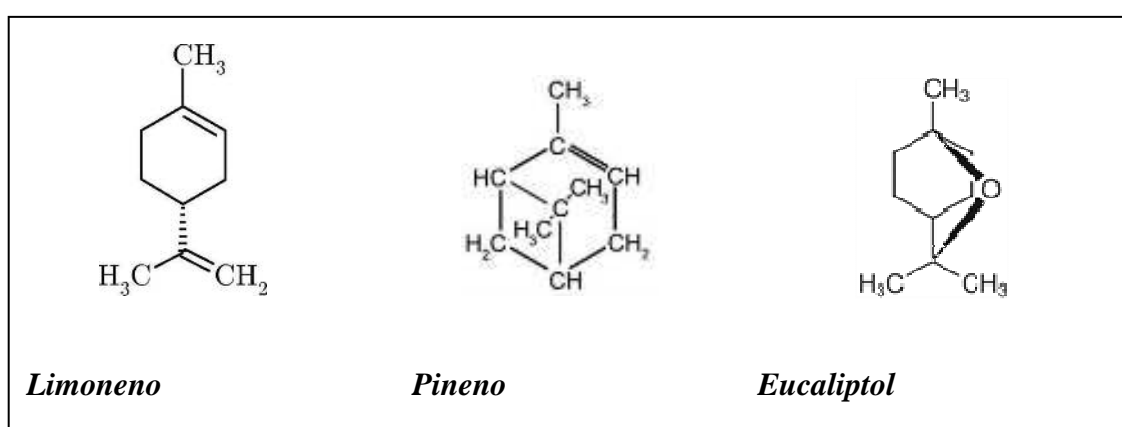


Figura 2. Limonoides con propiedades beneficiosas para la salud

Junto con los terpenoles, las frutas, verduras y cereales contienen numerosos compuestos isoprenoides que presentan actividad anticáncer. Estos compuestos, que derivan del metabolismo del mevalonato, incluyen los tocotrienoles (relacionados con los tocoferoles), y los monoterpenos como el limoneno, el geraniol, el mentol, la carvona, la β -ionona, el periril alcohol. Puesto que las células de un tumor sintetizan y acumulan colesterol mas deprisa que las células normales, los isoprenoides pueden suprimir el crecimiento de tumores inhibiendo la HMG-CoA reductasa (el factor que limita el ritmo de síntesis del colesterol). Además, los terpenoides como el limoneno, el geraniol, el mentol y la carvona actúan como anticancerígenos induciendo la enzima desintoxicante GST.

Por otra parte los carotenoides son los pigmentos más importantes que se acumulan en frutos y legumbres. Además de su papel clave como accesorio de pigmentos fotosintéticos y de prevenir el daño foto-oxidativo, los carotenoides servir como colorantes en frutos y flores. Hoy en día aceptamos que los carotenoides, antioxidantes y precursores de vitamina A, presentan muchas actividades beneficiosas para la salud, incluyendo la presión arterial y la prevención de enfermedades cardiacas (Baker y Gunther, 2004; Smidt y Burke, 2004; Zhang et al., 2003).

La judía han sido un elemento básico de la dieta durante cientos de años y siguen siendo la fuente principal de proteínas en muchos los países hoy en día. Estas son ricas en carbohidratos complejos, proteínas y fibra, sin embargo, son extremadamente bajas en grasa. Algunas de estas semillas contienen sustancias químicas bioactivas, tales como antioxidantes, que protegen frente a diversas enfermedades como el cáncer, enfermedades cardiovasculares, diabetes y otras (White y Xing, 1997).

Su composición volátil esta formada por las siguientes familias ordenadas por importancia en: alcoholes, terpenoides, isoprenoides, compuestos heterocíclicos, hidrocarburos, esterres, aldehídos, cetonas y compuestos azufrados.

Diversos estudios mostraron que la judía posee diversos compuestos volátiles con actividad antioxidante (Buttery et al., 1975; Tsuda et al., 1993; Duh et al., 1997). Estudios realizados por Lee et al. (2000) con extractos aromáticos de cuatro variedades de grano, *Glycine max* (L.) Merr., *Vigna radiata* (L.) R. Wilezek, *Phaseolus vulgaris* L. y *Vigna angularis* (Willd) Ohwi & Ohashi, mostraron esta actividad antioxidante. Los extractos aromáticos de estas variedades estaban compuestos por una mezcla de sustancias químicas con diferente actividad antioxidante, donde la actividad antioxidante total de la mezcla era comparable a la actividad de conocidos antioxidantes como son el butilato hidroxitolueno (BHT) y α -tocoferol (Vitamina E), antioxidantes muy importantes en varias hierbas y especias como el tomillo, albahaca, romero, lavanda, manzanilla y canela (Lee y Shibamoto, 2000).

Otros estudios (Brannndwald et al., 1961) han mostrado que diversos glucósidos triterpenos han resultado ser eficaces en la insuficiencia cardiaca congestiva y también tienen propiedades frente a la hipertensión, actúan directamente en el músculo liso del sistema vascular y ejercen una serie de efectos sobre los tejidos neuronales y esto indirectamente influyen en el mecanismo eléctrico de las actividades del corazón modificando la resistencia vascular (Trease y Evans, 1985), por lo tanto, la presencia de estos metabolitos en las semillas de *Phaseolus vulgaris* apoyan sus usos medicinales (Atchibri et al., 2010).

Estudios llevados a cabo por Hill (1971) ha demostrado que el licopeno es un precursor del β -caroteno en tomate y en *Phaseolus vulgaris* (Hill, 1971). Los carotenoides como el licopeno, por lo general, no se acumulan en los tejidos vegetales, sino que sirve como intermediario en la biosíntesis de otros carotenoides (Hirschberg, 2001). La vía de degradación de carotenoides se considera un ruta clave para la formación de compuestos volátiles en muchas plantas y productos vegetales (Lewinsohn et al., 2005). El consumo de alimentos ricos por naturaleza en beta-caroteno, licopeno, luteína u otros carotenoides esta firmemente asociado con un menor riesgo de cáncer o enfermedad cardiaca (Craig, 1996).

La capacidad antioxidante y otras propiedades beneficiosas para la salud de diversos compuestos volátiles ha sido demostrada en frutas y otros vegetales, por lo que la caracterización en este material vegetal de su contenido en compuestos bioactivos, permitirá ampliar los conocimientos acerca del papel de las leguminosas en la dieta y en la salud humana y aportar nuevo valor a estos recursos fitogenéticos.

Referencias

- American Institute for Cancer Research. 1996. Dietary phytochemicals in cancer prevention and treatment. Proceedings of the American Institute for Cancer Research's Sixth Annual Research Conference. Washington, D.C., Aug. 31-Sep. 1, 1995. Adv. Exp. Med. Biol., Vol. 401. Plenum Publishing Corporation, New York, NY.
- Anónimo. 1991. When food meets medicine. Food Manuf. 66: 26.
- Arai S. 1996. Studies on functional foods in Japan. State of the art. Bioscience Biotechnology and Biochemistry 60: 9-15.
- Atchibri A.L.O., Bros K.D., Kouakou T.H., Kouadio Y.J., Gnakri D. 2010. Screening for antidiabetic activity and phytochemical constituents of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) seeds. J. Medicinal Plants Research 4(17): 1757-1761.
- Buttery R., Seifert R.M., Ling L. 1975. Characterization of some volatile constituents of dry red beans. Journal of Agriculture and Food Chemistry 23: 516-519.
- Best D. 1997. All natural and nutraceutical. Prepared Foods 166(6): 32-38.
- Brannwald E., Bloodwal R.D., Goldberg I.T., Morrow A.G. 1961. Studies on digitals IV observations in man on the effects of digitalis preparations on the contractility of the non-failing heart and on total vascular resistance. Journal of Clinical Investigation 40: 52-59.
- Calleja A., Falqué E. 2005. Volatile composition of *Mencia* wines. Food Chemistry 90: 357-363.
- Caragay A.B. 1992. Cancer-preventive foods and ingredients. Food Technology 46 (4): 65-68.
- Craig W.J. 1996. Phytochemicals: guardians of our health. Issues in Vegetarian Dietetics 5(3):1-8, Spring,
- Duh P.D., Yen W.J., Du P.C., Yen G.C. 1997. Antioxidant activity of mung bean hulls. Journal American of Oil Chemistry Society 74: 1059-1063.
- Escudero A., Gogorza B., Melús M.A., Ortín N., Cacho J., Ferreira V. 2004. Characterization of the aroma of a wine from Maccabeo. Key role played by compounds with low odour activity values. Journal of Agriculture and Food Chemistry 52(11): 3516-3524.
- Farag R.S., Badei A.Z.M.A., El Baroty G.S.A. 1989. Influence of thyme and clove essential oils on cottonseed oil oxidation. . Journal American of Oil Chemistry Society 66: 800-804.
- Ferreira D., Gross G.G., Hagerman A.E., Kolodziej H., Yoshida T. 2008. Tannins and related polyphenols: Perspectives on their chemistry, biology, ecological effects, and human health protection. Phytochemistry 69: 3006-3008.
- Hasler C.M. 1998. Functional foods: Their role in disease prevention and health promotion. Scientific Status Summary. Food Technology 52(11): 63-70.
- Hirschberg J. 2001. Carotenoid biosynthesis in flowering plants. Current Opinion Plant Biology 4: 210-218.
- Kawamori T., Tanaka T., Hirose Y., Ohnishi M., Mori H. 1996. Inhibitory effects of d-limonene on the development of colonic aberrant crypt foci induced by azoxymethane in F344 rats. Carcinogenesis 17(2): 369-372.
- Kramer R.E. 1985. Antioxidants in clove. Journal American of Oil Chemistry Society 62: 111-113.
- Lewinsohn E., Sitritb Y., Bara E., Azulaya Y., Ibdaha M., Meira A., Yosefbc E., Zamird D., Tadmora Y. 2005. Not just colours carotenoid degradation as a link between pigmentation and aroma in tomato and watermelon fruit. Trends Food Science Technology 16: 407-415.

- Lee F.G., Mitchell A.E., Shibamoto T. 2000. Determination of antioxidant properties of aroma extracts from various beans. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 48: 4817-4820
- Lee K.G., Shibamoto T. 2002. Determination of antioxidant potential of volatile Extracts isolated from various herbs and apices. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 50: 4947-4952.
- Masa A., Vilanova M. 2008. Flavonoid and aromatic composition of cv. Albarín Blanco (*Vitis vinifera* L.). *Food Chemistry* 107: 273-281
- Nair P.P., Turjman N., Goodman G.T., Guidry C., Calkins B.M. 1984. Diet, nutrition intake, and metabolism in populations at high and low risk for colon cancer. Dietary cholesterol, beta-sitosterol, and stigmasterol. *American Journal of Clinical Nutrition* 40(4): 931-936.
- Reddy B.S., Wang C.X., Samaha H., Lubert R., Steel V.E. 1997. Chemoprevention of colon carcinogenesis by dietary perillyl alcohol. *Cancer Research* 57: 420-425.
- So F.V., Guthrie N., Chambers A.F., Moussa M., Carol K.K. 1996. Inhibition of human breast cancer cell proliferation and delay of mammary tumorigenesis by flavonoids and citrus juices. *Nutrition Cancer* 26(2):167-181.
- Steinmetz K.A., Potter J.D. 1991. Vegetables, fruits and cancer. I. Mechanisms. *Cancer Causes and Control* 2: 325-357.
- Trease G., Evans C., 1985. A text book of pharmacognosy. Pp. 343-383. 12th Ed. ELBS Bailliere Tindall. London, United Kingdom
- Tsuda T., Osawa T., Nakayama T., Kawakishi S., Ohshima, T. 1993. Antioxidant activity of pea bean (*Phaseolus vulgaris* L.) extract. *Journal American of Oil Chemistry Society* 70: 909-913.
- Vickers A. 1996. *Massage and Aromatherapy*. Pp 127-167. Chapman & Hall. London, United Kingdom.
- Vilanova M., Genisheva Z., Masa A., Oliveira J.M. 2010. Correlation between volatile composition and sensory properties in Spanish Albariño wine. *Microchemical Journal* 95: 240-246
- White P.J., Xing Y. 1997. Antioxidants from cereals and legumes. In: Shahidi, F. (Ed) *Natural Antioxidants: Chemistry, Health Effects, and Applications*, 25-63. AOAC Press. Champaign, IL, USA.